

(51)

Int. Cl.:

C 04 b, 21/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 80 b, 18/07

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 335 146

Aktenzeichen: P 23 35 146.4

Anmeldetag: 11. Juli 1973

Offenlegungstag: 24. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 13. Juli 1972

(33)

Land: Schweden

(31)

Aktenzeichen: 9231-72

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Schaumkeramik

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Euroc Administration AB, Malmö (Schweden)

Vertreter gem. § 16 PatG Danike, W., Dipl.-Ing.; Lippert, H.-J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
5060 Bensberg-Refrath

(72)

Als Erfinder benannt: Engström, Bengt, Uttran; Klang, Hans, Södertälje;
Persson, Gösta, Bromölla (Schweden)

DT 2 335 146

Patentamt
München
Patentamt
München
Patentamt
München

6. Juli 1973

Hg/K

2335146

EUROC ADMINISTRATION AB

Malmö / Schweden

" Verfahren zum Herstellen von Schaumkeramik "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Schaumkeramik. Der Ausdruck "Schaumkeramik" wie er hier verwendet wird, soll auch solche Produkte umfassen, die normalerweise mit "Schaumglas" (zellenartiges Glas) bezeichnet werden. Derartige Produkte haben eine gute mechanische Festigkeit bei geringerem Raumgewicht und weisen eine kräftige Zellstruktur auf, die diese Produkt zur Wärmeisolation besonders geeignet macht.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Schaumkeramik aus einem Ausgangsmaterial, das einen Anteil oder mehrere Anteile, die beim Erhitzen einen viskosen, gesinterten und porösen Körper bilden, und ein relativ schwierig oxydierendes, porenbildendes Mittel zum Erzeugen der porösen Struktur enthält.

Solche Verfahren sind bekannt. Ein schwerwiegender Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht jedoch darin, daß die Endprodukte relativ teuer sind. Infolgedessen ist die Möglichkeit, sehr billige Abfallwerkstoffe verwenden zu können, die in der Ausgangszusammensetzung reich an Kieselerdeanteilen sind, sehr wünschenswert. Beispiele solchen Materials umfassen Flugasche, die aus Abgaskesseln gewonnen wird, Staub, der aus elektrometallogischen Öfen entnommen wird und Staub, der beim Zerkleinern von Makadam oder Steinschotter anfällt. Versuche, die mit solchen Abfallstoffen angestellt wurden, haben gezeigt, daß diese nicht für den gewünschten Zweck verwendet werden können, wenn zur Zeit bekannte Techniken angewandt werden. Der Grund dafür besteht darin, daß die Produkte Substanzen enthalten, die bei relativ niedrigen Temperaturen oxydieren und die, wenn sie zum Erzeugen der gewünschten porösen Struktur erhitzt werden, zu einer unkontrollierbaren Porenbildung und/oder zu einer unerwünschten Schmelze mit niedriger Viskosität neigen. Eine unkontrollierbare Porenbildung kann auftreten,

wenn das Ausgangsgemenge Kohle oder kohlenstoffenthaltende Substanzen enthält, während ein unerwünschtes, vorzeitiges Schmelzen eintritt, wenn das Ausgangsgemenge Oxide in einer niedrigen Valenzstufe enthält, beispielsweise FeO . Solche Oxide bilden relativ leicht schmelzende eutektische Gemische, so daß das Schmelzen vorzeitig zu einem bezüglich der Bildung von Poren unerwünschten Zeitpunkt erfolgen kann.

Eine Kombination dieser Wirkungen kann auch insofern auftreten, als Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanzen Oxide zum Beispiel Fe_2O_3 in eine niedrigere Valenzstufe überführen, wenn sie auf die zur Bildung von Schaumkeramik erforderlichen Temperaturen erhitzt werden.

Es wurde nun festgestellt, daß die billigen vorerwähnten Abfallprodukte zur Herstellung von Schaumkeramik verwendet werden könnten, wenn dem Ausgangsgemenge ein Oxidierungszusatz zugefügt wird, der in der Lage ist, mit den oxydierenden Substanzen in dem Ausgangsgemenge und später mit dem schwer oxydierenden und porenbildenden Zusatz zu reagieren um die poröse Struktur zu bilden, die für die Eigenschaften des fertigen Produktes ausschlaggebend ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schaumkeramik ein

Gemenge verwendet wird, das mindestens ein Abfallprodukt, das reich an Kieselerde ist und leicht oxydierende Substanzen enthält, die beim Erhitzen unkontrollierbare Porenbildung und/oder ein unerwünschtes Schmelzen erzeugen, und ein schwierig oxydierendes Mittel enthält, dessen Menge so gewählt ist, daß die oxydierenden Substanzen zur Verhütung oder zur Verhinderung der unkontrollierbaren Porenbildung und/oder des Schmelzens oxydieren, und wobei die gewünschte Porenstruktur durch Oxidation des schwierig oxydierenden, kohlenstoffenthaltenden, porenbildenden Mittels erreicht wird.

Das schwierig oxydierende, porenbildende in Betracht zu ziehende Mittel ist in erster Linie ein kohlenstoffenthaltendes Mittel.

Ein gemeinsames Merkmal der gemäß der Erfindung verwendeten und die Eigenschaft von Abfallprodukten besitzenden Ausgangswerkstoffe besteht darin, daß sie einen relativ hohen Kiesel-erdegehalt haben und sehr fein zerteilt sind. Die vorerwähnten Abfallprodukte, nämlich Staub von Abgasen, die von elektro-metallurgischen Verfahren herrühren, und Staub, der sich in Steinzerkleinerungsmaschinen ansammelt, beispielsweise zur Herstellung von Makadam oder Straßenbelag, besitzen die vorgenannten Kombinationen von Eigenschaften.

Gemäß der Erfindung kann das Ausgangsgemeng mit anderen Produkten zum Zwecke der Korrektur der keramischen Analyse ver-

mischt werden. Beispiele solcher Produkte sind natürliche Mineralien, nämlich Feldspat, Glacialton, Quarz, Basalt, Nephelin Syenit, Kaolin oder Mischungen davon, beispielsweise Sand.

Gemäß der Erfindung kann das Ausgangsgemenge zwischen etwa 25% bis etwa 80% des Gewichtes des Ausgangsgemenges an Abfallprodukten enthalten, die reich an Kieselerde sind.

Staub, der beim Zerkleinern von Steinen anfällt, enthält natürliche Minerale, wie Feldspat, Quarz, Asphalt usw. Solcher Staub hat gewöhnlich eine spezifische Oberfläche, die schmäler als diejenige von Staub ist der bei metallogischen Verfahren abfällt, nämlich 3000 bis 4000 cm²/g gegenüber von \approx 10 000 cm²/g. Wird aus Steinzerkleinerungsanlagen entnommener Staub allein verwendet, ist dieser vorzugsweise bis zu einer spezifischen Oberfläche von annähernd 8000 cm²/g zusätzlich zu schleifen, um einen ausreichend hohen Reaktionswert beim Sintern zu erreichen.

Es ist festgestellt worden, daß dieser zusätzliche Schleifvorgang eingespart werden kann, wenn der aus Steinzerkleinerungsanlagen entnommene Staub mit Flugasche gemischt wird.

Um eine erwünschte Schaumkeramik beim Sintern gemäß der Erfindung zu erhalten, kann das Ausgangsmaterial die folgende

chemische Zusammensetzung haben. Wegen jedes speziellen Rohmaterials, das verwendet wird, muß jedoch ein Test gemacht werden, um in jedem speziellen Fall die geeigneten Analysen zu bestimmen.

60 - 75% SiO_2	(Glasbildner)
5 - 13% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	(glasabbauverhinderndes Mittel)
eta 2% CaO	(glasabbauverhinderndes Mittel)
0 - 6% MgO	(glasabbauverhinderndes Mittel)
10 - 15% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	(Flußmittel)

Es wurde festgestellt, daß der Reaktionsgrad im Schmelzvorgang erhöht werden kann, indem Alkalihydroxide als Flußmittel verwendet werden. Insbesondere wurde festgestellt, daß mindestens 80% des Flußmittels Alkalihydroxid sein sollte. Dieses Hydroxid ist sehr wirksam, da es zu einer konzentrierten wässrigen Lösung führt und in der Lage ist, beim Erhitzen seine Wirksamkeit zu behalten. Das Alkalihydroxid ist sehr reaktiv bei solchen Temperaturen, die zur Bildung von Schaumkeramik gemäß der Erfindung erforderlich sind. Ferner bildet Alkalihydroxid zusammen mit anderen Komponenten, in erster Linie mit Kieselerde und Al_2O_3 , eutektische Schmelzen. Die Menge an "aktivem Alkali" sollte in bezug auf die anderen Komponenten des Gemenges sorgfältig bestimmt werden, da eine übermäßige Menge an aktivem Alkali in einem verschlechterten Widerstand des Produktes gegen Wasser

resultiert, während eine ungenügende Menge die Bildung einer ausreichenden Menge von geschmolzener Phase bei den gewünschten niedrigen Temperaturen verhindert, bei denen Produkte erhalten werden, die ein relativ hohes Volumengewicht haben.

Gemäß der Erfindung ist das normalerweise verwendete Oxidationsmittel ein anorganisches Mittel. Beispiele solcher gemäß der Erfindung verwendeter Oxidationsmittel umfassen Magnesiumoxid, Nitrate, Permanganate usw. Wie bereits ausgeführt wurde, wirkt das Oxidationsmittel durch Verbrennen des gesamten freien Kohlenstoffes und auch des Schwefels, vorzugsweise in Verbindung mit Luft, bei einer relativ niedrigen Temperatur, bei der die Sinterung noch nicht begonnen hat, und durch Oxidieren aller zweiwertigen Dioxide zu dreiwertigen Eisenoxiden und/oder durch Verhindern der Reduktion von höheren Oxiden, wie beispielsweise Fe_2O_3 und SO_3 . Da alle freien Kohlenstoffe, die normalerweise als ein porenbildendes Mittel in keramischen Herstellungsverfahren dienen, wegoxidiert wurden, müssen zusätzliche porenbildende Mittel beigelegt werden. Silikonkarbid, das ein kohlenstoffhaltiges porenbildendes Mittel ist, ist in dieser Verbindung als geeignet gefunden worden. Silikonkarbide werden nicht mit den Oxidationsmitteln reagieren, bis das Gemenge in geschmolzener Form anliegt. Danach bilden sie die gewünschte Porenstruktur.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann dem Ausgangsgemenge ein Wasserbindemittel oder ein latentes Wasserbindemittel zugefügt werden und nach dem Erstarren kann die Zusammensetzung in kleine Stücke zerbrochen werden, die dann zum Bilden von Schaumkeramik erhitzt werden.

Zur Herstellung von Schaumkeramik kann das nachstehend aufgeführte Verfahren angewandt werden. Ein fein zerteilter Abfallstaub, reich an Kieselerde und optimal vermengt mit natürlichem Mineral (zusammen etwa 80% des Trockengewichtes des Gemenges) kann vermengt werden, beispielsweise durch Naßmahlen in einer Kugelmühle, mit etwa 10 bis 15% wässriger Lösung von Alkalihydroxid, 3 bis 4% Wasser oder Latentwasserbindemittel, beispielsweise Portland-Zementbinder oder Hochofenschlacke 1 bis 3% eines schwierig oxydierenden Mittels, wie Mangandioxid, und 0,1 bis 0,5% Porenbildungsmittel, beispielsweise Silikonkarbid, und der so erhaltene Schlicker kann entwässert werden, um dünnwandige poröse Klümpchen oder ein feinkörniges Produkt zu erhalten. Dieses Produkt wird danach sehr schnell in speziellen Formen auf etwa 800 bis 900°C erhitzt, wobei bei dieser Temperatur eine Schmelze erzeugt wird. Die Reaktion zwischen dem porenbildenden Mittel und dem verbleibenden Überschuß an Oxydationsmittel bewirkt die Bildung von Gasen, die in der Schmelze Poren bilden. Das poröse Produkt enthält eine sehr gleichmäßige Porenstruktur. Das Produkt wird dann schnell auf annähernd 600°C abgekühlt, wonach es dann in einem Kühlungssofen langsam erkalten kann.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann die Ausgangszusammensetzung in Form einer wässrigen Mischung hergestellt werden und diese Mischung kann einem Sprühtrocknungsverfahren vor dem Schmelzvorgang unterworfen werden.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das Ausgangsmaterial einer Röstung unterworfen werden, um die Kohle in Oxide umzuwandeln, wenn das Ausgangsmaterial oder das Abfallprodukt, das reich an Kieselerde ist, eine relativ große Menge an Kohle oder kohlenstoffhaltigem Material enthält. Es ist nicht möglich mit einem solchen Röstungsvorgang kohlenstoffhaltige oxidierbare Substanzen vollständig wegzuoxidieren.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von mehreren Beispielen näher erläutert.

B e i s p i e l I

Eine wässrige Rohmaterialmasse mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:

Flugasche 55 kg SiO_2 - Inhalt etwa 90% spezifische Oberfläche
annähernd $30000 \text{ cm}^2/\text{g}$

Staub von
zerklei-

nerten 10 kg SiO_2 - Inhalt etwa 75% spezifische Oberfläche
Steinen annähernd $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$

Glazial 17 kg " " " 58%
Ton

Granulierte

Hochofen-

schlacke 3 kg " " " 40% spezifische Oberfläche
annähernd $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$

Natrium 13 kg " " " übliche Qualität
Hydroxid

Pyrolisit 1,8 kg MnO_2 , übliche Qualität

Silikon

Karbid 0,2 kg Partikelgröße $< 5 \mu$

Wasser 55 Liter.

Die Masse der Rohmaterialien konnte sich bei 80 bis 90°C setzen, wonach die harte Masse in Partikel mit der Größe von $< 4 \text{ mm}$ zerkleinert wurde, wonach das Material in einen Ofen eingebracht und auf 600°C erhitzt wurde, da praktisch das gesamte Wasser aus der Masse entfernt werden mußte, um die endgültige Porenbildung nicht zu stören. Während dieses Verfahrens erfolgt bereits eine anfängliche Porenbildung im Material, als Ergeb-

nis einer Reaktion zwischen Alkalihydroxid und fein zerteilten Metallpartikeln, die aus der Flugasche stammen.

Das anfänglich ausgedehnte Material wurde entweder sofort oder nach einer Kühlung in Formen überführt ohne zerkleinert worden zu sein, um weiter auf 800 bis 850°C für ein bis zwei Stunden erhitzt zu werden. Während dieser Zeit erfolgte die endgültige Porenbildung. Nach einer schnellen Abkühlung auf eine Temperatur von etwa 600°C konnte das Produkt langsam auskühlen.

Die Eigenschaften des Schaumglasproduktes, das auf die vorbeschriebene Weise erzeugt wurde, wurde als sehr zufriedenstellend bezeichnet. Gleichmäßige Porenverteilung mit geschlossenen Poren, niedriges Volumengewicht 250 kg/m³, gute Kompressionsfestigkeit und sehr gute Wasserbeständigkeit.

B e i s p i e l 2

Durch Naßschleifen wurde ein Schlicker mit den folgenden Komponenten hergestellt:

Flugasche	29,8 kg	
Sand	34,5 kg	SiO ₂ -Inhalt 74% spezifische Oberfläche 4000 cm ² /g
Hochofenschlacke	3,0 kg	

Natriumhydroxid	11,6 kg
Pyrolusit	0,9 kg
Silikonkarbid	0,2 kg
Wasser	25 Liter

Dieser Schlicker wurde sprühgetrocknet zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,2%. Das getrocknete Material wurde in Formen überführt und direkt auf 830°C erhitzt, wonach diese wie vorbeschrieben gekühlt wurden.

Das erhaltene Schaumglasprodukt wies eine gleichmäßige und gut geformte Porenstruktur auf, während das Volumengewicht 270 kg pro m³ war und die Wasserbeständigkeit als gut festgestellt wurde.

B e i s p i e l 3

Ein Schlicker wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Flugasche	63,6 kg	
Ton	20,3 kg	
Portland-Zement Klinker	1,6 kg	spezifische Oberfläche 4000 cm ² /g
Natriumhydroxid	11,5 kg	
Pyrolusit	2,7 kg	
Silikonkarbid	0,2 kg	
Wasser	45 Liter	

Der Schlicker wurde in der gleichen Weise behandelt, wie dies in Beispiel 1 beschrieben worden ist. Das erhaltene Produkt hatte ein Volumengewicht von 300 kg/m^3 und feine Porenverteilung, gut geschlossene Poren und gute Wasserbeständigkeit.

B e i s p i e l 4

Ein Schaumglas wurde mit den folgenden Komponenten wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt:

Staub, der beim Makadam-herstellungsverfahren anfällt	41,1 kg (reich an Feldspat)
Staub, der beim Zerkleinern von Quarz anfällt	42,3 kg
Hochofenschlacke	3,0 kg
Natriumhydroxid	12,8 kg
Pyrolusit	0,5 kg
Silikonkarbid	0,3 kg
Wasser	20 Liter

Die Güte des Produktes glich dem Produkt, das aus dem vorhergehenden Beispiel erhalten wurde. Das Volumengewicht betrug 300 kg/m^3 .

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Schaumkeramik aus einem Ausgangsgemenge, das mindestens einen Anteil, der beim Erhitzen eine viskose, gesinterte und poröse Masse bildet, und ein relativ schwierig oxydierendes, porenbildendes Mittel zur Erzeugung einer porösen Struktur enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemenge erstens mindestens ein Abfallprodukt, das reich an Kieselerde ist und leicht oxydierende Substanzen enthält, die beim Erhitzen unkontrollierbare Porenbildung und/oder ein unerwünschtes Schmelzen erzeugen, und zweitens ein schwierig oxydierendes Mittel enthält, dessen Menge so gewählt ist, daß die oxydierenden Substanzen zur Verhütung oder zur Verringerung der unkontrollierbaren Porenbildung und/oder des Schmelzens oxydieren und wobei die gewünschte Porenstruktur durch Oxidation des schwierig oxydierenden, kohlenstoffenthaltenden, porenbildenden Mittels erreicht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das im Ausgangsgemenge anteilig enthaltene Abfallprodukt, das reich an Kieselerde ist, Flugasche ist, die in elektrometallogischen Öfen anfällt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge zwischen
etwa 25% und annähernd 80% Abfallprodukt enthält, das
reich an Kieselerde ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge ein
anorganisches oxydierendes Mittel enthält, wie MnO_2 ,
 NaNO_3 , KMnO_4 .
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge Silikon-
Karbid als porenbildendes Mittel enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge Alkali-
hydroxid als Flußmittel enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Alkalianteil des Ausgangsgemenge
8 bis 12% gerechnet als R_2O des Gewichtes des fertigen
Produktes beträgt, wobei R ein Alkalimetallatom bezeichnet.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß dem Ausgangsgemenge ein
Wasserbindemittel oder ein latentes Wasserbindemittel zu-

gefügt ist und daß die erhaltene Mischung nach dem Verfestigen in Stücke zerkleinert und danach erhitzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge
in Form einer wässrigen Mischung hergestellt und diese
dann sprühgetrocknet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Ausgangsgemenge
oder das Abfallprodukt, das reich an Kieselerde ist, einem
Röstvorgang in Luft unterworfen wird, um den Inhalt an
oxydierenden Substanzen auf ein niedrigeres Niveau herab-
zusetzen.

